

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2000年12月11日

出願番号
Application Number:

特願2000-376140

出願人
Applicant(s):

富士写真フイルム株式会社

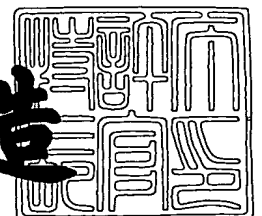
#2
D.C.
2-13-02



2001年 9月11日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3083804

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-00670

【提出日】 平成12年12月11日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41M 5/30

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 渡邊 努

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 満尾 博文

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 感熱記録材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、電子供与性無色染料と電子受容性化合物とを含有する感熱発色層を有する感熱記録材料において、

前記電子受容性化合物の少なくとも一種が 2, 4-ビス(フェニルスルホニル)フェノールであって、かつ感熱発色層が、更に熱可融性物質として 2-ナフチルベンジルエーテルとアミド系化合物とを含有することを特徴とする感熱記録材料。

【請求項 2】 アミド系化合物の含有量が、2-ナフチルベンジルエーテル 100 質量部に対し、2～100 質量部である請求項 1 に記載の感熱記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、感熱記録材料に関し、詳しくは、発色濃度が高く、保存性に優れた感熱記録材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

サーマルヘッド等により、熱を供与して画像を記録する感熱記録材料は、比較的安価であり、その記録装置が簡便で信頼性が高く、メンテナンスが不要であることから、近年広く普及している。

そのような状況の下、近年では特に高画質化、保存安定性の向上等の高性能化に対する要望が高く、感熱記録材料の発色濃度、画像品質、保存性等に関する研究が鋭意行われている。

【0003】

例えば、特開平 11-342676 号公報では、ロイコ染料と発色反応させる呈色剤(電子受容性化合物)として 2, 4-ビス(フェニルスルホニル)フェノールを含有し、高感度で記録部(画像部)の保存性に優れた感熱記録体が開示されている。この感熱記録体は、保存性として、耐可塑剤性、耐水性、耐油性等の

点では優れるものの、非画像部（地肌部）における保存安定性（カブリ濃度、画像コントラスト）の点で問題があった。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

以上のように、高濃度の画像が得られ、該画像部の画像保存性（耐可塑剤性、耐水性、耐溶剤性等）に優れると同時に、非画像部（地肌部）の保存安定性にも優れ、高い白色性を有し、高コントラストな画像を長期間安定に保存しうる感熱記録材料は、未だ提供されていないのが現状である。

【 0 0 0 5 】

本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、

本発明は、高感度で発色濃度が高く、画像部及び非画像部（地肌部）の保存安定性（耐可塑剤性（耐溶剤性）、耐水性、耐熱性）に優れ、地肌部が高い白色性を有し、高コントラストな画像を長期間安定に保持しうる感熱記録材料を提供することを目的とする。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。

< 1 > 支持体上に、電子供与性無色染料と電子受容性化合物とを含有する感熱発色層を有する感熱記録材料において、前記電子受容性化合物の少なくとも一種が 2, 4 - ビス（フェニルスルホニル）フェノールであって、かつ感熱発色層が、更に熱可融性物質として 2 - ナフチルベンジルエーテルとアミド系化合物とを含有することを特徴とする感熱記録材料である。

< 2 > アミド系化合物の含有量が、2 - ナフチルベンジルエーテル 1 0 0 質量部に対し、2 ~ 1 0 0 質量部である前記 < 1 > に記載の感熱記録材料である。

【 0 0 0 7 】

【発明の実施の形態】

本発明の感熱記録材料においては、支持体上に少なくとも感熱発色層を有し、該感熱発色層が、電子受容性化合物として 2, 4 - ビス（フェニルスルホニル）

フェノールを含有し、かつ熱可融性物質として 2-ナフチルベンジルエーテルとアミド系化合物とを含有してなる。

以下、本発明の感熱記録材料について詳細に説明する。

【0008】

本発明の感熱記録材料は、支持体上に感熱発色層を少なくとも一層有してなり、複数層が積層されていてもよく、必要に応じて下塗り層、保護層等の他の層が設けられていてもよい。

【0009】

(感熱発色層)

前記感熱発色層は、電子供与性無色染料と電子受容性化合物と共に熱可融性物質を含有してなり、必要に応じて他の熱可融性物質、画像安定剤等の他の成分を含有してなる。

本発明においては、電子受容性化合物として 2, 4-ビス(フェニルスルホニル)フェノールを含有することにより、より高感度で高濃度の発色濃度が得られ、しかも熱可融性物質として 2-ナフチルベンジルエーテルとアミド系化合物とを併用することにより、画像部(発色部)及び非画像部(地肌部)の保存安定性(耐可塑剤性(耐溶剤性)、耐水性、耐熱性)を同時に向上させることができる。したがって、高濃度の画像が得られると共に、地肌部の白色性に優れ、コントラストの高い画像を長期間安定に保持することができる。

【0010】

—電子受容性化合物—

既述の通り、本発明においては、後述の電子供与性無色染料に作用して発色させる電子受容性化合物として、2, 4-ビス(フェニルスルホニル)フェノールを含有することを特徴とする。

該 2, 4-ビス(フェニルスルホニル)フェノールと共に、本発明の効果を損なわない範囲で、他の公知の電子受容性化合物を併用してもよい。

【0011】

前記公知の電子受容性化合物としては、目的等に応じて適宜選択することができ、特に地肌カブリを抑制する観点から、フェノール性化合物、又はサルチル酸

誘導体及びその多価金属塩が好ましい。

前記フェノール性化合物としては、例えば、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェノール)プロパン(ビスフェノールA)、4-*t*-ブチルフェノール、4-フェニルフェノール、4-ヒドロキシジフェノキシド、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1'-ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1'-ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)-2-エチルブタン、4, 4'-*sec*-イソオクチリデンジフェノール、4, 4'-*sec*-ブチリレンジフェノール、4-*tert*-オクチルフェノール、4-*p*-メチルフェニルフェノール、4, 4'-メチルシクロヘキシリデンフェノール、4, 4'-イソペンチリデンフェノール、*p*-ヒドロキシ安息香酸ベンジル等が挙げられる。

【0012】

前記サルチル酸誘導体としては、例えば、4-ペンタデシルサルチル酸、3-5-ジ(α -メチルベンジル)サルチル酸、3, 5-ジ(*tert*-オクチル)サルチル酸、5-オクタデシルサルチル酸、5- α -(*p*- α -メチルベンジルフェニル)エチルサルチル酸、3- α -メチルベンジル-5-*tert*-オクチルサルチル酸、5-テトラデシルサルチル酸、4-ヘキシルオキシサルチル酸、4-シクロヘキシルオキシサルチル酸、4-デシルオキシサルチル酸、4-ドデシルオキシサルチル酸、4-ペンタデシルオキシサルチル酸、4-オクタデシルオキシサルチル酸等及びこれらの亜鉛、アルミニウム、カルシウム、銅、鉛塩等が挙げられる。

【0013】

前記電子受容性化合物の総含有量としては、電子供与性無色染料の含有量(質量)の50~500質量%が好ましく、100~300質量%がより好ましい。

また、本発明において、前記公知の電子受容性化合物を併用する場合には、本発明に係る2, 4-ビス(フェニルスルホニル)フェノールの含有量が、電子受容性化合物の総含有量の50質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることが特に好ましい。

【0014】

前記電子受容性化合物は、感熱発色層形成用の塗布液に含有されるが、該塗布液の調製に当り、溶媒に分散した固体分散物として用いることが好ましい。

この場合、電子受容性化合物を含む分散液中の分散粒子（即ち、電子受容性化合物）の体積平均粒子径としては、 $0.5 \sim 1.5 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$ がより好ましい。前記体積平均粒子径が、 $0.5 \mu\text{m}$ 未満であると、保存時に地肌部のカブリ濃度が上昇することがあり、 $1.5 \mu\text{m}$ を超えると、熱感度が低下することがある。

前記体積平均粒子径は、レーザ回折式粒度分布測定器（例えば、LA500（ホリバ（株）製））等により容易に測定することができる。

【0015】

－電子供与性無色染料－

感熱発色層は、前記電子受容性化合物と作用して発色する発色成分として、電子供与性無色染料を含有する。

前記電子供与性無色染料としては、特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択でき、例えば、以下に示す化合物が挙げられる。但し、本発明においては、これらに限定されるものではない。

【0016】

即ち、黒色に発色する電子供与性無色染料として、例えば、3-ジ（n-ブチルアミノ）-6-メチル-7-アニリノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-s e c-ブチルアミノフルオラン、3-ジ（n-ペンチルアミノ）-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-（N-イソアミル-N-エチルアミノ）-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-（N-n-ヘキシル-N-エチルアミノ）-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-[N-（3-エトキシプロピル）-N-エチルアミノ]-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジ（n-ブチルアミノ）-7-（2-クロロアニリノ）フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-（2-クロロアニリノ）フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-（N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ）-6-メチル-7-アニリノフルオラン等が挙げられる。

【0017】

中でも、非画像部の地肌カブリが良好な点で、3-ジ（n-ブチルアミノ）-6-メチル-7-アニリノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-sec-ブチルアミノフルオランが好ましい。

【0018】

また、赤色若しくは赤紫色、オレンジ色、青色、緑色、黄色に発色する電子供与性無色染料についても、公知の化合物の中から適宜選択して用いることができる。これらの電子供与性無色染料は、それぞれ単独で使用してもよいし、色調補正等のために二種以上を併用してもよい。

前記電子供与性無色染料は、感熱発色層形成用の塗布液（以下、「感熱発色層塗布液」ということがある。）に含有されるが、該塗布液の調製に当り、溶媒に分散した固体分散物として用いてもよいし、熱応答性及び／又は圧応答性のマイクロカプセルに内包させて用いてもよい。

【0019】

前記電子供与性無色染料の複数種を適宜選択し、多色発色型の感熱記録材料とすることもできる。具体的には、相互に異なる色相に発色する電子供与性無色染料をそれぞれ異なる層に含有させて感熱発色層を2層以上の積層構造とする、2種以上の電子供与性無色染料をそれぞれ異種のマイクロカプセルに内包して感熱発色層を形成する、等により作製することができる。

【0020】

前記電子供与性無色染料を含有する感熱発色層は、例えば支持体上に感熱発色層形成用の塗布液を塗布等して塗設されるが、該感熱発色層中における前記電子供与性無色染料の含有量としては、 $0.1 \sim 1.0 \text{ g/m}^2$ が好ましく、発色濃度及び地肌部のカブリ濃度の点で、 $0.2 \sim 0.5 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。

【0021】

発色成分をマイクロカプセル化する方法としては、従来公知の方法の中から適宜選択して用いることができる。例えば、一方の発色成分（例えば電子供与性染料前駆体）をカプセルの芯となる疎水性の有機溶媒に溶解又は分散させ調製した油相を、水溶性高分子を溶解した水相と混合し、ホモジナイザー等の手段により乳化分散した後、加温することによりその油滴界面で高分子形成反応を起こし、

高分子物質のマイクロカプセル壁を形成させる界面重合法等が好適に挙げられる。該界面重合法は、短時間内に均一な粒径のカプセルを形成することができ、生保存性に優れた感熱記録材料を得ることができる点で有用である。

【0022】

—熱可融性物質—

既述の通り、本発明においては、熱可融性物質として2-ナフチルベンジルエーテルとアミド系化合物とを含有することを特徴とする。

前記アミド系化合物としては、公知の化合物の中から適宜選択することができ、例えば、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、ベヘン酸アミド、ヒドロキシステアリン酸アミド、メチロールステアリン酸アミド、メチロールベヘン酸アミド、メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスベヘン酸アミド等が挙げられる。

中でも特に、ステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、メチロールステアリン酸アミド等が好ましい。

【0023】

前記2-ナフチルベンジルエーテルとアミド系化合物の使用割合としては、2-ナフチルベンジルエーテル100質量部に対して、アミド系化合物の含有量が2～100質量部が好ましく、10～50質量部がより好ましい。

前記アミド系化合物の含有量が、2質量部未満であると、高濃度が得られないことがあり、100質量部を超えると、高温、高湿環境下で保持されると、地肌部のカブリ濃度が上昇（地肌部の保存安定性が低下）することがある。

【0024】

また、前記2-ナフチルベンジルエーテル及びアミド系化合物のほか、本発明の効果を損なわない範囲で、他の公知の熱可融性物質を併用してもよい。

前記公知の熱可融性物質としては、例えば、ステアリル尿素、p-ベンジルピフェニール、ジ(2-メチルフェノキシ)エタン、ジ(2-メトキシフェノキシ)エタン、β-ナフトール-(p-メチルベンジル)エーテル、α-ナフチルベンジルエーテル、1,4-ブタンジオール-p-メチルフェニルエーテル、1,

4-ブタンジオール-p-イソプロピルフェニルエーテル、1,4-ブタンジオール-tert-オクチルフェニルエーテル、1-フェノキシ-2-(4-エチルフェノキシ)エタン、1-フェノキシ-2-(クロロフェノキシ)エタン、1,4-ブタンジオールフェニルエーテル、ジエチレングリコールビス(4-メトキシフェニル)エーテル、m-ターフェニルシュウ酸メチルベンジルエーテル、1,2-ジフェノキシメチルベンゼン、1,2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタン、1,4-ビス(フェノキシメチル)ベンゼン等が挙げられる。

【0025】

感熱発色層中における、前記熱可融性物質の総含有量としては、電子受容性化合物100質量部に対して、75~200質量部が好ましく、100~150質量%がより好ましい。

また、前記公知の熱可融性物質を併用する場合には、本発明に係る2-ナフチルベンジルエーテル及びアミド系化合物の含有量の総和が、熱可融性物質の総含有量の50質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることが特に好ましい。

【0026】

-他の成分-

感熱発色層には、更に画像安定剤等の他の成分が含有されていてもよい。

(画像安定剤)

前記画像安定剤としては、公知の化合物の中から適宜選択でき、フェノール化合物、特にヒンダードフェノール化合物が有効である。

例えば、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-tert-ブチルフェニル)ブタン、1,1,3-トリス(2-エチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1,1,3-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)プロパン、2,2'-メチレン-ビス(6-tert-ブチル-4-メチルフェノール)、2,2'-メチレン-ビス(6-tert-ブチル-4-エチルフェノール)4,4'-ブチリデン-ビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、4,4'-チ

オービスー（3-メチル-6-tert-ブチルフェノール）等が挙げられる。

【0027】

前記画像安定剤の含有量としては、電子供与性無色染料100質量部に対して、10～100質量部が好ましく、30～60質量部がより好ましい。前記含有量が、10質量部未満であると、地肌カブリ、画像保存性の点で所望の効果が発揮されないことがあり、100質量部を超えると、十分な感度を得られないことがある。

【0028】

（その他）

前記電子供与性無色染料、電子受容性化合物及び熱可融性物質等の他の成分を分散物として用いる場合、その分散は水溶性バインダー中で好適に行われる。

前記水溶性バインダーとしては、25℃の水に対して5質量%以上溶解する化合物が好ましく、例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、デンプン類（変性デンプンを含む）、ゼラチン、アラビアゴム、カゼイン、スチレン-無水マレイン酸共重合体のケン化物等が挙げられる。

【0029】

前記水溶性バインダーは分散のみならず、形成された感熱発色層の膜強度を向上させる目的でも使用される。該膜強度をより向上させるために、スチレン-ブタジエン共重合物、酢酸ビニル共重合物、アクリロニトリル-ブタジエン共重合物、アクリル酸メチル-ブタジエン共重合物、ポリ塩化ビニリデン等の合成高分子ラテックス系のバインダーを併用することもできる。

【0030】

前記電子供与性無色染料、電子受容性化合物及び熱可融性物質等の他の成分の分散は、ボールミル、アトライター、サンドミル等の攪拌・粉碎機により同時若しくは個々に分散し、最終的には塗布液として調製される。該塗液中には、更に必要に応じて各種の顔料、金属石鹸、ワックス、界面活性剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、消泡剤及び蛍光染料等を添加してもよい。

【0031】

前記顔料としては、例えば、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、リトボン、ロウ石、カオリン、焼成カオリン、非晶質シリカ及び水酸化アルミニウム等が挙げられる。

前記金属石鹸としては、例えば、高級脂肪酸金属塩が挙げられ、具体的には、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム及びステアリン酸アルミニウム等が挙げられる。

前記ワックスとしては、例えば、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、カルナバワックス、メチロールステアロアミド、ポリエチレンワックス、ポリスチレンワックス、脂肪酸アミド系ワックス等が挙げられ、一種単独で、あるいは二種以上を併用して用いられる。

前記界面活性剤としては、例えば、スルホコハク酸系のアルカリ金属塩、フッ素含有界面活性剤等が挙げられる。

【 0 0 3 2 】

上記のようにして分散され塗布液として調製されると、公知の塗布方法により支持体上に塗布される。塗布後、乾燥されると、カレンダーで平滑化处理され使用に供される。また、感熱発色層の形成に際し、感熱発色層形成用の塗布量としては、特に制限はなく、通常乾燥質量で $2 \sim 7 \text{ g/m}^2$ 程度が好ましい。

公知の塗布方法としては、特に制限はなく、例えば、エアーナイフコーター、ロールコーター、ブレードコーター、カーテンコーター等を用いた塗布方法が挙げられ、中でも特に、カーテンコーターを用いた方法が好ましい。

【 0 0 3 3 】

— 支持体 —

前記支持体としては、従来公知の支持体を用いることができる。具体的には、上質紙等の紙支持体、紙に樹脂若しくは顔料を塗布したコート紙、樹脂ラミネート紙、下塗り層を有する上質紙、下塗り層を有する再生紙、合成紙、又はプラスチックフィルム等の支持体が挙げられる。

前記支持体としては、J I S - 8 1 1 9 で規定される平滑度が 3 0 0 秒以上である平滑な支持体がドット再現性の観点から好ましい。

【 0 0 3 4 】

また、支持体には、上記のように下塗り層が設けられていてもよい。支持体の下塗り層を設ける場合、顔料を主成分とする下塗り層を設けることが好ましい。

前記顔料としては、一般の無機、有機顔料が全て使用できるが、特に J I S - K 5 1 0 1 で規定する吸油度が $40 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ ($\text{cc} / 100 \text{ g}$) 以上であるものが好ましい。具体的には、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、カオリン、焼成カオリン、非晶質シリカ、尿素ホルマリン樹脂粉末等が挙げられる。この中でも、上記吸油度が $70 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ 以上であるものが特に好ましい。

また、前記顔料の塗布量としては、 $2 \text{ g} / \text{m}^2$ 以上が好ましく、 $4 \text{ g} / \text{m}^2$ 以上がより好ましく、 $7 \sim 12 \text{ g} / \text{m}^2$ が最も好ましい。

【0035】

前記下塗り層に使用するバインダーとしては、例えば、水溶性高分子、水溶性バインダーが挙げられる。これらは一種若しくは二種以上を併用してもよい。

前記水溶性高分子としては、例えば、デンプン、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、カルボキシメチルアルコール、メチルセルロース、カゼイン等が挙げられる。前記水溶性バインダーとしては、例えば、合成ゴムラテックス、合成樹脂エマルションが一般的であり、具体的には、スチレン-ブタジエンゴムラテックス、アクリロニトリル-ブタジエンゴムラテックス、アクリル酸メチル-ブタジエンゴムラテックス、酢酸ビニルエマルション等が挙げられる。

また、前記下塗り層には、ワックス、消色防止剤、界面活性剤等を添加してもよい。

【0036】

前記バインダーの含有量としては、下塗り層に添加される顔料に対して、 $3 \sim 100$ 質量%が好ましく、 $5 \sim 50$ 質量%がより好ましく、 $8 \sim 15$ 質量%が最も好ましい。

【0037】

前記下塗り層の形成には、公知の塗布方法が使用可能である。例えば、エアナイフコーター、ロールコーター、ブレードコーター、グラビアコーター、カーテンコーター等を用いた塗布方法が使用でき、中でも、ブレードコーターを用いた

方法が好ましい。

更に、必要に応じてカレンダー等の平滑処理を施してもよい。

【0038】

—他の層—

感熱発色層上には、必要に応じて保護層を設けることができる。該保護層は、有機又は無機の微粉末、バインダー、界面活性剤、熱可融性物質等を含含有してなる。

前記微粉末としては、例えば、炭酸カルシウム、シリカ、酸化亜鉛、酸化チタン、水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛、硫酸バリウム、クレー、タルク、表面処理されたカルシウムやシリカ等の無機系微粉末、尿素—ホルマリン樹脂、スチレン／メタクリル酸共重合体、ポリスチレン等の有機系微粉末等が挙げられる。

【0039】

保護層に用いるバインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、酢酸ビニル—アクリルアミド共重合体、珪素変性ポリビニルアルコール、澱粉、変性澱粉、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ゼラチン類、アラビヤゴム、カゼイン、スチレン—マレイン酸共重合体加水分解物、ポリアクリルアミド誘導体、ポリビニルピロリドン、スチレン—ブタジエンゴムラテックス、アクリロニトリル—ブタジエンゴムラテックス、アクリル酸メチル—ブタジエンゴムラテックス、酢酸ビニルエマルジョン等のラテックス類等が挙げられる。

【0040】

また、前記バインダーを架橋し、感熱記録材料の保存安定性をより一層向上させる目的で、耐水化剤を添加してもよい。前記耐水化剤としては、例えば、N—メチロール尿素、N—メチロールメラミン、尿素—ホルマリン等の水溶性初期縮合物、グリオキサール、グルタルアルデヒド等のジアルデヒド化合物類、硼酸、硼砂、コロイダルシリカ等の無機系架橋剤、ポリアミドエピクロルヒドリン等が挙げられる。

【0041】

【実施例】

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。以下、実施例中の「部」及び「%」は、それぞれ「質量部」及び「質量%」を表す。尚、体積平均粒子径は、レーザ回折式粒度分布測定器 LA 500（ホリバ（株）製）を用いて測定した。

【0042】

（実施例1）

＜感熱記録材料の形成＞

－感熱発色層用塗布液の調製－

《分散液Aの調製》

下記の各成分をサンドミルを用いて分散し、体積平均粒子径が1.0 μ mの分散液Aを得た。

〔分散液Aの組成〕

- ・ 3－ジブチルアミノ－6－メチル－7－アニリノフルオラン … 10部
（電子供与性無色染料）
- ・ ポリビニルアルコールの10%水溶液 … 15部
（PVA－105、（株）クラレ製）
- ・ 水 … 25部

【0043】

《分散液Bの調製》

下記の各成分をサンドミルを用いて分散し、体積平均粒子径が1.0 μ mの分散液Bを得た。

〔分散液Bの組成〕

- ・ 2, 4－ビス（フェニルスルホニル）フェノール … 20部
（電子受容性化合物）
- ・ 2－ナフチルベンジルエーテル … 20部
- ・ ポリビニルアルコールの10%水溶液 … 60部
（PVA－105、（株）クラレ製）
- ・ 水 … 100部

【0044】

《分散液Cの調製》

下記の各成分をサンドミルを用いて分散し、体積平均粒子径が $1.5\mu\text{m}$ の分散液Cを得た。

〔分散液Cの組成〕

・軽質炭酸カルシウム	… 25部
・ポリアクリル酸ソーダの40%水溶液	… 0.25部
・ヘキサメタリン酸ソーダ	… 0.25部
・水	… 34.5部

【0045】

下記組成の化合物を混合し、感熱発色層用塗布液（2-ナフチルベンジルエーテル／アミド系化合物＝100／5）を得た。

〔感熱発色層用塗布液組成〕

・前記分散液A	… 50部
・前記分散液B	… 200部
・前記分散液C	… 60部
・ステアリン酸亜鉛30%分散液	… 10部
・パラフィンワックス30%分散液	… 20部
・ステアリン酸アミド20%分散液	… 5部
・蛍光増白剤50%水溶液	… 1部
・ポリビニルアルコールの10%水溶液	… 40部

（PVA-117、（株）クラレ製）

【0046】

－感熱記録材料の形成－

秤量 $60\text{g}/\text{m}^2$ の原紙上に、ブレードコーターによって、乾燥後の塗布量が $10\text{g}/\text{m}^2$ となるように顔料、バインダーを主体とした下塗り層を塗布形成し、アンダーコート原紙を作製した。次いで、該原紙の下塗り層上に、乾燥後の塗布量が $4\text{g}/\text{m}^2$ となるように、上記より得た感熱発色層用塗布液をカーテンコーターによって塗布し、乾燥した。形成された感熱発色層の表面にカレンダー処理を施し、本発明の感熱記録材料（1）を得た。

【 0 0 4 7 】

(実施例 2)

実施例 1 において、感熱発色層用塗布液の塗布に用いたカーテンコーターに代えて、エアナイフコーターを用いたこと以外、実施例 1 と同様にして、本発明の感熱記録材料 (2) を作製した。

【 0 0 4 8 】

(実施例 3)

実施例 1 の感熱発色層用塗布液の調製に用いたステアリン酸アミド 2 0 % 分散液 5 部に代えて、エチレンビスステアリン酸アミド 2 0 % 分散液 5 0 部を用いた (2-ナフチルベンジルエーテル/アミド系化合物 = 1 0 0 / 5 0) こと以外、実施例 1 と同様にして、本発明の感熱記録材料 (3) を作製した。

【 0 0 4 9 】

(実施例 4)

実施例 1 の感熱発色層用塗布液の調製に用いたステアリン酸アミド 2 0 % 分散液の添加量を 1 0 0 部 (2-ナフチルベンジルエーテル/アミド系化合物 = 1 0 0 / 1 0 0) としたこと以外、実施例 1 と同様にして、本発明の感熱記録材料 (4) を作製した。

【 0 0 5 0 】

(比較例 1)

実施例 1 の感熱発色層用塗布液の調製に用いた 2, 4-ビス (フェニルスルホニル) フェノールに代えて、ビスフェノール A を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして (2-ナフチルベンジルエーテル/アミド系化合物 = 1 0 0 / 5)、比較例の感熱記録材料 (5) を作製した。

【 0 0 5 1 】

(比較例 2)

実施例 1 の感熱発色層用塗布液の調製において、ステアリン酸アミド 2 0 % 分散液を用いなかった (2-ナフチルベンジルエーテル/アミド系化合物 = 1 0 0 / 0) こと以外、実施例 1 と同様にして、比較例の感熱記録材料 (6) を作製した。

【 0 0 5 2 】

(比較例 3)

実施例 1 の分散液 B の調製において、2-ナフチルベンジルエーテルを用いなかった (2-ナフチルベンジルエーテル/アミド系化合物 = 0 / 1 0 0) こと以外、実施例 1 と同様にして、比較例の感熱記録材料 (7) を作製した。

【 0 0 5 3 】

(比較例 4)

実施例 1 の感熱発色層用塗布液の調製に用いたステアリン酸アミド 2 0 % 分散液 5 部に代えて、エチレンビスステアリン酸アミド 2 0 % 分散液 1 5 0 部を用いた (2-ナフチルベンジルエーテル/アミド系化合物 = 1 0 0 / 1 5 0) こと以外、実施例 1 と同様にして、比較例の感熱記録材料 (8) を作製した。

【 0 0 5 4 】

(比較例 5)

実施例 1 の分散液 B の調製に用いた 2-ナフチルベンジルエーテルに代えて、m-ターフェニルを用いたこと以外、実施例 1 と同様にして (2-ナフチルベンジルエーテル/アミド系化合物 = 1 0 0 / 5)、比較例の感熱記録材料 (9) を作製した。

【 0 0 5 5 】

< 評価 >

上記より得た感熱記録材料 (1) ~ (4) 及び (5) ~ (9) について、以下のようにして、感度、保存安定性 (耐熱性、耐湿性、耐可塑性) の評価を行った。尚、非画像部の濃度 (地肌カブリ) の基準カブリ値として、未処理 (フレッシュ) の各感熱記録材料の未印字 (地肌部) の濃度をマクベス反射濃度計 (R D - 9 1 8、マクベス社製) で測定した。

測定、評価した結果を下記表 1 に示す。

(1) 感度

京セラ (株) 製サーマルヘッド (K J T - 2 1 6 - 8 M P D 1)、及びヘッド直前に $1 0 0 \text{ kg} / \text{cm}^2$ の圧力ロールを有する感熱印字装置を用いて、ヘッド電圧を 2 4 V、パルス周期 1 0 m s の条件で圧力ロールを使用しながらパルス幅 2

1msで印字した。印字部の印字濃度をマクベス反射濃度計(RD-918、マクベス社製)で測定し、その測定値を感度を示す指標とした。尚、数値の大きい方が高感度を示す。

また、この印字濃度を、下記保存安定性の評価における印字濃度の基準濃度とした。

【0056】

(2) 保存安定性

－耐熱性－

60℃、30%RHの環境条件下に、印字した各感熱記録材料を24時間放置した後、それぞれの印字部の印字濃度及び地肌部の濃度をマクベス反射濃度計RD-918で測定し、耐熱性を示す指標とした。尚、印字部の濃度は、数値が大きい方が前記基準濃度からの変動が小さく良好であり、地肌部の濃度は、数値が小さい方が前記基準カブリ値からの変動も小さく良好である。

【0057】

－耐湿性－

40℃、90%RHの環境条件下に、印字した各感熱記録材料を24時間放置した後、それぞれの印字部の印字濃度及び地肌部の濃度をマクベス反射濃度計RD-918で測定し、耐湿性を示す指標とした。尚、前記評価と同様、印字部の濃度は数値の大きい方が、地肌部の濃度は数値の小さい方が、濃度変動が小さく良好といえる。

【0058】

－耐可塑剤性－

印字した各感熱記録材料を市販の塩化ビニール性シート(ポリマラップ、信越ポリマー(株)製)にコンタクトさせた状態で25℃の環境条件下で24時間放置した後、それぞれの印字部の印字濃度及び地肌部の濃度をマクベス反射濃度計RD-918で測定し、耐可塑剤性を示す指標とした。尚、前記評価と同様、印字部の濃度は数値の大きい方が、地肌部の濃度は数値の小さい方が、濃度変動が小さく良好といえる。

【0059】

【表 1】

	感熱記録材料	感度	カブリ濃度	耐熱性		耐湿性		耐可塑剤性	
				印字部	地肌部	印字部	地肌部	印字部	地肌部
実施例1	(1)	1.30	0.06	1.27	0.14	1.28	0.13	1.26	0.06
実施例2	(2)	1.27	0.06	1.25	0.14	1.25	0.13	1.24	0.06
実施例3	(3)	1.29	0.07	1.28	0.14	1.27	0.13	1.27	0.06
実施例4	(4)	1.33	0.10	1.32	0.16	1.31	0.15	1.25	0.05
比較例1	(5)	1.35	0.06	1.01	0.08	1.35	0.06	0.50	0.04
比較例2	(6)	1.24	0.05	1.25	0.13	1.23	0.13	1.23	0.04
比較例3	(7)	1.18	0.05	1.18	0.12	1.19	0.12	1.16	0.05
比較例4	(8)	1.34	0.15	1.33	0.22	1.32	0.20	1.20	0.04
比較例5	(9)	1.24	0.05	1.23	0.13	1.24	0.12	1.20	0.04

【0060】

上記表1の結果から、感熱発色層に、電子受容性化合物として2, 4-ビス（フェニルスルホニル）フェノールを含有し、かつ熱可融性物質として2-ナフチルベンジルエーテルとアミド系化合物とを併用した感熱記録材料（1）～（4）では、発色濃度及び地肌部の白色度が高く、高コントラストな画像が得られ、しかも印字部及び非印字部（地肌部）における保存安定性（耐可塑剤性（耐溶剤性）、耐湿性、耐熱性）にも優れていた。

しかし、電子受容性化合物として2, 4-ビス（フェニルスルホニル）フェノールを用いなかった感熱記録材料（5）では、高温保存時及び耐可塑剤における印字部の堅牢性に劣り、十分な画像保存性を得ることができなかった。また、2-ナフチルベンジルエーテル及びアミド系化合物の2種の熱可融性物質を併用しなかった感熱記録材料（6）、（7）及び（9）では、いずれも十分な発色濃度が得られず、しかも高温、高湿環境下及び耐可塑剤存在下でカブリ濃度が上昇してしまい、地肌部における保存安定性に劣っていた。一方、特定の熱可融性物質を2種類併用した系でも、2-ナフチルベンジルエーテルよりアミド系化合物の

添加量を多くした感熱記録材料（８）では、地肌部のカブリ濃度を低く抑えることができなかった。

【 0 0 6 1 】

【発明の効果】

本発明によれば、高感度で発色濃度が高く、画像部及び非画像部（地肌部）の保存安定性（耐可塑剤性（耐溶剤性）、耐水性、耐熱性）に優れ、地肌部が高い白色性を有し、高コントラストな画像を長期間安定に保持しうる感熱記録材料を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高感度で発色濃度が高く、画像部及び非画像部（地肌部）の保存安定性（耐可塑剤性（耐溶剤性）、耐水性、耐熱性）に優れ、地肌部が高い白色性を有し、高コントラストな画像を長期間安定に保持しうる感熱記録材料を提供する。

【解決手段】 支持体上に、電子供与性無色染料と電子受容性化合物とを含有する感熱発色層を有する感熱記録材料において、前記電子受容性化合物の少なくとも一種が 2, 4 - ビス（フェニルスルホニル）フェノールであって、かつ感熱発色層が、更に熱可融性物質として 2 - ナフチルベンジルエーテルとアミド系化合物とを含有することを特徴とする感熱記録材料である。

【選択図】 なし

特2000-376140

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日	1990年 8月14日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社